



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107393724 B

(45)授权公告日 2019.03.08

(21)申请号 201710683753.0

H01G 11/84(2013.01)

(22)申请日 2017.08.11

H01G 11/86(2013.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 陈兴来

申请公布号 CN 107393724 A

(43)申请公布日 2017.11.24

(73)专利权人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

(72)发明人 何亮 陈一鸣 季颖琪 麦立强

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 张惠玲

(51)Int.Cl.

H01G 11/24(2013.01)

H01G 11/36(2013.01)

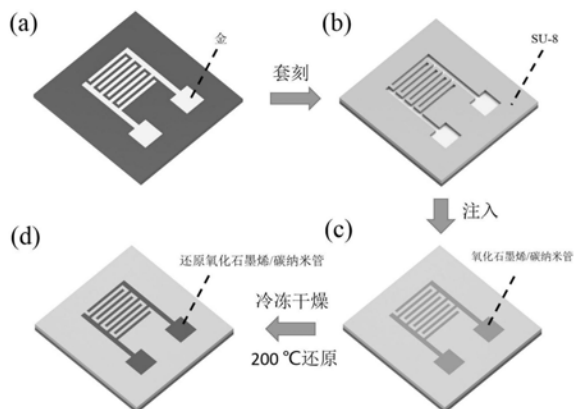
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法

(57)摘要

本发明提供一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,包括如下主要工艺:对带有二氧化硅层的硅基板进行清洗,然后使用PR1-9000A光刻胶制作微图案,并采用剥离浮脱工艺制作金的叉指微集流体;利用光刻套刻的方法,制作出与集流体相叠层的SU-8模具;配制不同质量配比的氧化石墨烯/碳纳米管的分散液,并注入到SU-8模具中;对注入后所得的分散液叉指结构进行冷冻干燥处理,并对所得的气凝胶叉指结构进行退火还原,以制得还原氧化石墨烯/碳纳米管气凝胶作为微电极的微型超级电容器。本发明制作的产品微型超级电容器,具有较轻的质量、较大的比容量、优异的循环性能、较高的机械稳定性,适于大规模生产等优点。



1. 一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,其特征在于,利用光刻套刻和剥离浮脱工艺制作一种底部有金叉指的SU-8模具,然后将配置好的氧化石墨烯和碳纳米管的混合液注入到模具中,经过冷冻干燥并退火还原,即得产品;

所述的基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,包括如下步骤:

1、底部有金叉指的SU-8模具的制作:

1) 用异丙醇、丙酮、乙醇、氧气等离子体、去离子水分别清洗硅基板;

2) 将清洗后的硅基板抛光面,采用PR1-9000A光刻胶进行旋涂布胶,匀胶转速为4000rpm,形成的胶膜厚度为5-7 μm ;

3) 对已布胶的硅基板在烘箱中于100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤15min;

4) 将步骤3)的样品在曝光剂量为750mJ cm^{-2} 的条件下进行光刻,得到所需图案;

5) 将步骤4)中带光刻图案的样品按顺序浸入到RD6显影液,1号去离子水和2号去离子水中,依次进行首次显影和润洗,得到初级模具;

6) 将步骤5)中的初级模具吹干,并采用剥离浮脱工艺制作金的厚度为100nm的金叉指集流体;

7) 对步骤6)处理后的初级模具进行二次清洗;

8) 使用SU-8 50光刻胶对步骤7)中制得的模具进行表面旋涂布胶;

9) 对步骤8)中已布胶的模具进行烘干:在烘箱中于65 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤10min,再于95 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤30min;

10) 对步骤9)中已烘干的模具在曝光剂量为750mJ cm^{-2} 的条件下进行紫外光刻,并在显微镜下进行套刻;

11) 对步骤10)所得的带有光刻胶图案的模具再次进行烘干:在烘箱中于65 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤1min,95 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤10min;

12) 将步骤11)已烘干的带有光刻胶图案的模具按顺序浸入到SU-8显影液、1号异丙醇溶液和2号异丙醇溶液中,进行二次显影和润洗;

13) 将步骤12)中已显影和润洗的模具吹干后得到底部有金叉指的SU-8模具;

2、微型超级电容器的制作:

14) 将氧化石墨烯和碳纳米管按比例混合后,在室温下搅拌1-24h,得到石墨烯/碳纳米管混合溶液;

15) 利用氧气等离子体在150-200W功率下处理底部有金叉指的SU-8模具,处理时间为10-20min;

16) 将步骤14)的石墨烯/碳纳米管混合溶液注入到经步骤15)处理的底部有金叉指的SU-8模具中;

17) 待混合溶液中水分挥发后,对步骤16)中的样品进行冷冻干燥处理,得到气凝胶叉指结构;

18) 对步骤17)所得的气凝胶叉指结构进行退火还原处理,制得已还原的石墨烯/碳纳米管气凝胶微型超级电容器产品。

2. 根据权利要求1所述的基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,其特征在于,所述硅基板为带氧化层且单面抛光的、规格为1cm \times 1.5cm的硅基板。

3. 根据权利要求1所述的基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,其

特征在于,所述清洗硅基板的具体步骤为:异丙醇超声清洗1次,时间为15min;乙醇超声清洗2次,每次1min;丙酮超声清洗2次,每次1min;去离子水超声清洗2次,每次1min;氧气等离子体处理1次,时间为5min。

4. 根据权利要求1所述的基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,其特征在于,所述首次显影和润洗的时间为:RD6显影液中1min,1号去离子水中30s,2号去离子水中30s。

5. 根据权利要求1所述的基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,其特征在于,所述二次清洗的具体步骤为:异丙醇中清洗1次,时间为5min;丙酮清洗1次,时间为1min;乙醇中清洗1次,时间为1min;去离子水中清洗2次,每次1min;氧气等离子体处理1次,时间为5min。

6. 根据权利要求1所述的基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,其特征在于,所述表面旋涂布胶的匀胶速度为1000rpm,旋涂布胶所形成的胶膜厚度为90-110 μm 。

7. 根据权利要求1所述的基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,其特征在于,所述二次显影和润洗的时间为:SU-8显影液中10min,1号异丙醇溶液中30s,2号异丙醇溶液中30s。

8. 根据权利要求1所述的基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,其特征在于,所述冷冻干燥处理在冷冻干燥机中进行,利用液氮将样品迅速冷却并干燥处理3-4d。

9. 根据权利要求1所述的基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,其特征在于,所述退火还原处理为在烘箱中于200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤1h。

一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料与微加工工艺的交叉技术领域,具体涉及一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法。

背景技术

[0002] 超级电容器,是20世纪七八十年代发展起来的一种介于电池和传统电容器之间的新型储能器件,具有法拉级的超大电容量,比同体积的电解电容器容量大2000-6000倍,功率密度比电池高10-100倍,同时具有更长的循环寿命,被认为是一种高效、实用的新型清洁能源,目前作为备用电源,广泛应用于照相机、录像机、移动电话、计算机和电子器件产品中。

[0003] 根据储能机理的不同,超级电容器可分为双电层超级电容器和赝电容超级电容器。双电层电容的产生主要基于电极/电解液界面上电荷分离所产生的双电层电容,如碳电极电容器;赝电容器电容的产生是基于电活性离子在贵金属电极表面发生欠电位沉积,或在贵金属氧化物电极表面发生氧化还原反应而产生的吸附电容。

[0004] 目前超级电容器的研究始终以提升其储能容量为主,并且在保证其容量的条件下有效减轻其质量,是目前需要解决的重要问题之一。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,利用光刻套刻和剥离浮脱工艺制作一种底部有金叉指的SU-8模具,然后将配置好的氧化石墨烯和碳纳米管的混合液注入到模具中,经过冷冻干燥并退火还原制得,产品为微型超级电容器,具有较轻的质量、较大的比容量和优异的循环性能等优点。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,利用光刻套刻和剥离浮脱工艺制作一种底部有金叉指的SU-8模具,然后将配置好的氧化石墨烯和碳纳米管的混合液注入到模具中,经过冷冻干燥并退火还原,即得产品。

[0008] 根据以上方案,包括如下步骤:

[0009] 1、底部有金叉指的SU-8模具的制作:

[0010] 1) 用异丙醇、丙酮、乙醇、氧气等离子体、去离子水分别清洗硅基板;

[0011] 2) 将清洗后的硅基板抛光表面,采用PR1-9000A光刻胶进行旋涂布胶,匀胶转速为4000rpm,形成的胶膜厚度为5-7 μm ;

[0012] 3) 对已布胶的硅基板在烘箱中于100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤15min;

[0013] 4) 将步骤3)的样品在曝光剂量为750 mJ cm^{-2} 的条件下进行光刻,得到所需图案;

[0014] 5) 将步骤4)中带光刻图案的样品按顺序浸入到RD6显影液,1号去离子水和2号去离子水中,依次进行首次显影和润洗,得到初级模具;

- [0015] 6) 将步骤5)中的初级模具吹干,并采用剥离浮脱工艺制作金的厚度为100nm的金叉指集流体;
- [0016] 7) 对步骤6)处理后的初级模具进行二次清洗;
- [0017] 8) 使用SU-8 50光刻胶对步骤7)中制得的模具进行表面旋涂布胶;
- [0018] 9) 对步骤8)中已布胶的模具进行烘干:在烘箱中于65℃下烘烤10min,再于95℃下烘烤30min;
- [0019] 10) 对步骤9)中已烘干的模具在曝光剂量为750mJ cm⁻²的条件下进行紫外光刻,并在显微镜下进行套刻;
- [0020] 11) 对步骤10)所得的带有光刻胶图案的模具再次进行烘干:在烘箱中于65℃下烘烤1min,95℃下烘烤10min;
- [0021] 12) 将步骤11)已烘干的带有光刻胶图案的模具按顺序浸入到SU-8显影液、1号异丙醇溶液和2号异丙醇溶液中,进行二次显影和润洗;
- [0022] 13) 将步骤12)中已显影和润洗的模具吹干后得到底部有金叉指的SU-8模具;
- [0023] 2、微型超级电容器的制作:
- [0024] 14) 将氧化石墨烯和碳纳米管按比例混合后,在室温下搅拌1-24h,得到石墨烯/碳纳米管混合溶液;
- [0025] 15) 利用氧气等离子体在150-200W功率下处理底部有金叉指的SU-8模具,处理时间为10-20min;
- [0026] 16) 将步骤14)的石墨烯/碳纳米管混合溶液注入到经步骤15)处理的底部有金叉指的SU-8模具中;
- [0027] 17) 待混合溶液中水分挥发后,对步骤16)中的样品进行冷冻干燥处理,得到气凝胶叉指结构;
- [0028] 18) 对步骤17)所得的气凝胶叉指结构进行退火还原处理,制得已还原的石墨烯/碳纳米管气凝胶微型超级电容器产品。
- [0029] 根据以上方案,所述硅基板为带氧化层且单面抛光的、规格为1cm×1.5cm的硅基板。
- [0030] 根据以上方案,所述清洗硅基板的具体步骤为:异丙醇超声清洗1次,时间为15min;乙醇超声清洗2次,每次1min;丙酮超声清洗2次,每次1min;去离子水超声清洗2次,每次1min;氧气等离子体处理1次,时间为5min。
- [0031] 根据以上方案,所述首次显影和润洗的时间为:RD6显影液中1min,1号去离子水中30s,2号去离子水中30s。
- [0032] 根据以上方案,所述二次清洗的具体步骤为:异丙醇中清洗1次,时间为5min;丙酮清洗1次,时间为1min;乙醇中清洗1次,时间为1min;去离子水中清洗2次,每次1min;氧气等离子体处理1次,时间为5min。
- [0033] 根据以上方案,所述表面旋涂布胶的匀胶速度为1000rpm,旋涂布胶所形成的胶膜厚度为90-110μm。
- [0034] 根据以上方案,所述二次显影和润洗的时间为:SU-8显影液中10min,1号异丙醇溶液中30s,2号异丙醇溶液中30s。
- [0035] 根据以上方案,所述冷冻干燥处理在冷冻干燥机中进行,利用液氮将样品迅速冷

却并干燥处理3-4d。

[0036] 根据以上方案,所述退火还原处理为在烘箱中于200℃下烘烤1h。

[0037] 本发明的有益效果是:

[0038] 1) 本发明提供了一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶微电极的制作方法,突破传统电容器的制作方法,利用光刻套刻和剥离浮脱工艺制作模具,并且将氧化石墨烯和碳纳米管制成的气凝胶这一高孔隙率的材料作为电极材料,提高微型超级电容器储能容量的同时还可有效减轻其质量;

[0039] 2) 本发明的石墨烯/碳纳米管气凝胶可在一定程度上提高材料的孔隙率,从而可在一定程度上提升电容器的储能容量,经测试,该微型超级电容器在10mV s⁻¹的扫速下,容量为3.15mF cm⁻²,进行5000圈的循环之后,容量保持率为90.61%,有优异的储能性能;

[0040] 3) 本发明的产品微型超级电容器可适用于需要快速充放电的电子设备中,本发明的方法制作精度高,所制得的这一基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器与传统电容器相比,具有较大的比容量,较高的机械稳定性,适于大规模生产。

附图说明

[0041] 图1是本发明的主要工艺流程示意图;

[0042] 图2是本发明实施例1产品的扫描电镜图;

[0043] 图3是本发明实施例1产品的电化学性能表征结果图;

[0044] 图4是本发明实施例1产品的拉曼光谱测试结果图。

具体实施方式

[0045] 下面结合附图与实施例对本发明的技术方案进行说明。

[0046] 实施例1,见图1至图4:

[0047] 本发明提供一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,包括如下步骤:

[0048] 1、底部有金叉指的SU-8模具的制作:

[0049] 1) 用异丙醇、丙酮、乙醇、氧气等离子体、去离子水分别清洗带氧化层且单面抛光的、规格为1cm×1.5cm的硅基板:异丙醇超声清洗1次,时间为15min;乙醇超声清洗2次,每次1min;丙酮超声清洗2次,每次1min;去离子水超声清洗2次,每次1min;氧气等离子体处理1次,时间为5min;

[0050] 2) 将清洗后的硅基板抛光表面,采用PR1-9000A光刻胶进行旋涂布胶,匀胶转速为4000rpm,形成的胶膜厚度约为6μm;

[0051] 3) 对已布胶的硅基板在烘箱中于100℃下烘烤15min;

[0052] 4) 将步骤3)的样品在曝光剂量为750mJ cm⁻²的条件下进行光刻,得到所需图案;

[0053] 5) 将步骤4)中带光刻图案的样品按顺序浸入到RD6显影液,1号去离子水和2号去离子水中,依次进行首次显影和润洗:RD6显影液中1min,1号去离子水中30s,2号去离子水中30s,得到初级模具;

[0054] 6) 将步骤5)中的初级模具吹干,并采用剥离浮脱工艺制作金的厚度为100nm的金叉指集流体;

[0055] 7) 对步骤6) 处理后的初级模具进行二次清洗: 异丙醇中清洗1次, 时间为5min; 丙酮清洗1次, 时间为1min; 乙醇中清洗1次, 时间为1min; 去离子水中清洗2次, 每次1min; 氧气等离子体处理1次, 时间为5min;

[0056] 8) 使用SU-8 50光刻胶对步骤7) 中制得的模具进行表面旋涂布胶, 匀胶速度为1000rpm, 旋涂布胶所形成的胶膜厚度为100 μm ;

[0057] 9) 对步骤8) 中已布胶的模具进行烘干: 在烘箱中于65 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤10min, 再于95 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤30min;

[0058] 10) 对步骤9) 中已烘干的模具在曝光剂量为750 mJ cm^{-2} 的条件下进行紫外光刻, 并在显微镜下进行套刻;

[0059] 11) 对步骤10) 所得的带有光刻胶图案的模具再次进行烘干: 在烘箱中于65 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤1min, 95 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤10min;

[0060] 12) 将步骤11) 已烘干的带有光刻胶图案的模具按顺序浸入到SU-8显影液、1号异丙醇溶液和2号异丙醇溶液中, 进行二次显影和润洗: SU-8显影液中10min, 1号异丙醇溶液中30s, 2号异丙醇溶液中30s;

[0061] 13) 将步骤12) 中已显影和润洗的模具吹干后得到底部有金叉指的SU-8模具;

[0062] 2、微型超级电容器的制作:

[0063] 14) 将氧化石墨烯和碳纳米管按8:1的质量比混合后, 在室温下搅拌20h, 得到石墨烯/碳纳米管混合溶液;

[0064] 15) 利用氧气等离子体在180W功率下处理底部有金叉指的SU-8模具, 处理时间为20min;

[0065] 16) 将步骤14) 的石墨烯/碳纳米管混合溶液注入到经步骤15) 处理的底部有金叉指的SU-8模具中;

[0066] 17) 待混合溶液中水分挥发后, 对步骤16) 中的样品在冷冻干燥机中, 利用液氮将样品迅速冷却并干燥处理4d, 得到气凝胶叉指结构;

[0067] 18) 对步骤17) 所得的气凝胶叉指结构进行退火还原处理: 在烘箱中于200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤1h, 制得已还原的石墨烯/碳纳米管气凝胶微型超级电容器产品。

[0068] 本实施例的主要制作工艺见图1: (a) 对带有二氧化硅层的硅基板进行清洗, 然后使用PR1-9000A光刻胶制作微图案, 并采用剥离浮脱工艺制作金的叉指微集流体; (b) 利用光刻套刻的方法, 制作出与集流体相叠层的SU-8模具; (c) 配制不同质量配比的氧化石墨烯/碳纳米管的分散液, 并注入到SU-8模具中; (d) 对注入后所得的分散液叉指结构进行冷冻干燥处理, 并对所得的气凝胶叉指结构进行退火还原, 以制得还原的氧化石墨烯/碳纳米管气凝胶作为微电极的微型超级电容器产品。

[0069] 对本实施例产品进行扫描电镜分析, 结果见图2。由图2可以看出, 产品中石墨烯片和碳纳米管自组装形成的气凝胶电极, 拥有丰富的孔隙结构, 具有很大的比表面积, 为离子吸附提供了丰富的位点。而且由扫描图像可以推断, 氧化石墨烯溶液作为溶剂可以很好地溶解碳纳米管, 碳纳米管分散于石墨烯片层之间, 也可以很好地阻断片层之间的相互粘连, 二者相互作用, 在冷冻干燥后形成气凝胶的网状结构。

[0070] 对本实施例产品进行电化学性能表征, 结果见图3。图3(a) 为在10-100 mV s^{-1} 扫速下的循环伏安曲线, 图3(a) 中的CV图都是类矩形形状, 说明其电荷储存机制都是标准的双

电层电容,且响应电流随着扫速的增加而大致增大相同的倍数,这也进一步体现了其双电层的电荷储存机制。图3(b)为本实施例产品在 $0.05\text{--}0.1\text{mA cm}^{-2}$ 电流密度下的恒流充放电曲线,图3(b)中的充放电曲线都是较标准的三角形形状,且同一电流密度下的充、放电曲线的对称性很好,这也充分说明了该微电极的双电层储能原理,同时图中也表现出很小的IR降,即器件的整体电阻很小,体现了金集流体的优势。经计算,该微型超级电容器在 10mV s^{-1} 的扫速下,容量为 3.15mF cm^{-2} 。图3(c)为本实施例产品在 $0\text{--}500000\text{Hz}$ 频率下的交流阻抗谱图(EIS图),通过图中高频区附近的曲线,可估算其界面电阻为 200Ω 左右;且在瓦尔堡区域后的低频区,其曲线斜率值较大,说明在电极内阻较小的情况下,电解质离子在电极材料孔隙间能快速扩散,显示出碳基双电层材料的独特优势。图3(d)为本实施例产品在 500mV s^{-1} 扫速下的循环曲线,循环5000圈之后的容量保持率,在 $0\text{--}500000\text{Hz}$ 的频率下,经计算可知,循环5000圈之后的容量保持率为 90.61% ,表明其稳定的循环性能。

[0071] 对本实施例产品进行拉曼光谱测试,结果见图4。由图4可知:拉曼位移 1331cm^{-1} 应应该材料的无定型峰(D峰),表明石墨碳晶边缘的振动,这一峰位是由石墨的无序结构和缺陷产生的;拉曼位移 1594cm^{-1} 应应该材料的石墨化峰(G峰),该峰是由晶态石墨 SP^2 杂化引起的,可体现晶体尺寸。可知其D峰和G峰的强度之比为 $1.05(I_D/I_G=1.05)$,表明经 200°C 退火还原后,氧化石墨烯的还原程度较高。

[0072] 实施例2:

[0073] 本发明提供一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,制作步骤基本同实施例1,不同之处在于:氧化石墨烯和碳纳米管按 $16:1$ 的质量比混合,在室温下搅拌 24h ,得到石墨烯/碳纳米管混合溶液。

[0074] 实施例3:

[0075] 本发明提供一种基于石墨烯/碳纳米管气凝胶的微型超级电容器制作方法,制作步骤基本同实施例1,不同之处在于:氧化石墨烯和碳纳米管按 $32:1$ 的质量比混合,在室温下搅拌 18h ,得到石墨烯/碳纳米管混合溶液。

[0076] 以上实施例仅用以说明而非限制本发明的技术方案,尽管上述实施例对本发明进行了详细说明,本领域的相关技术人员应当理解:可以对本发明进行修改或者同等替换,但不脱离本发明精神和范围的任何修改和局部替换均应涵盖在本发明的权利要求范围内。

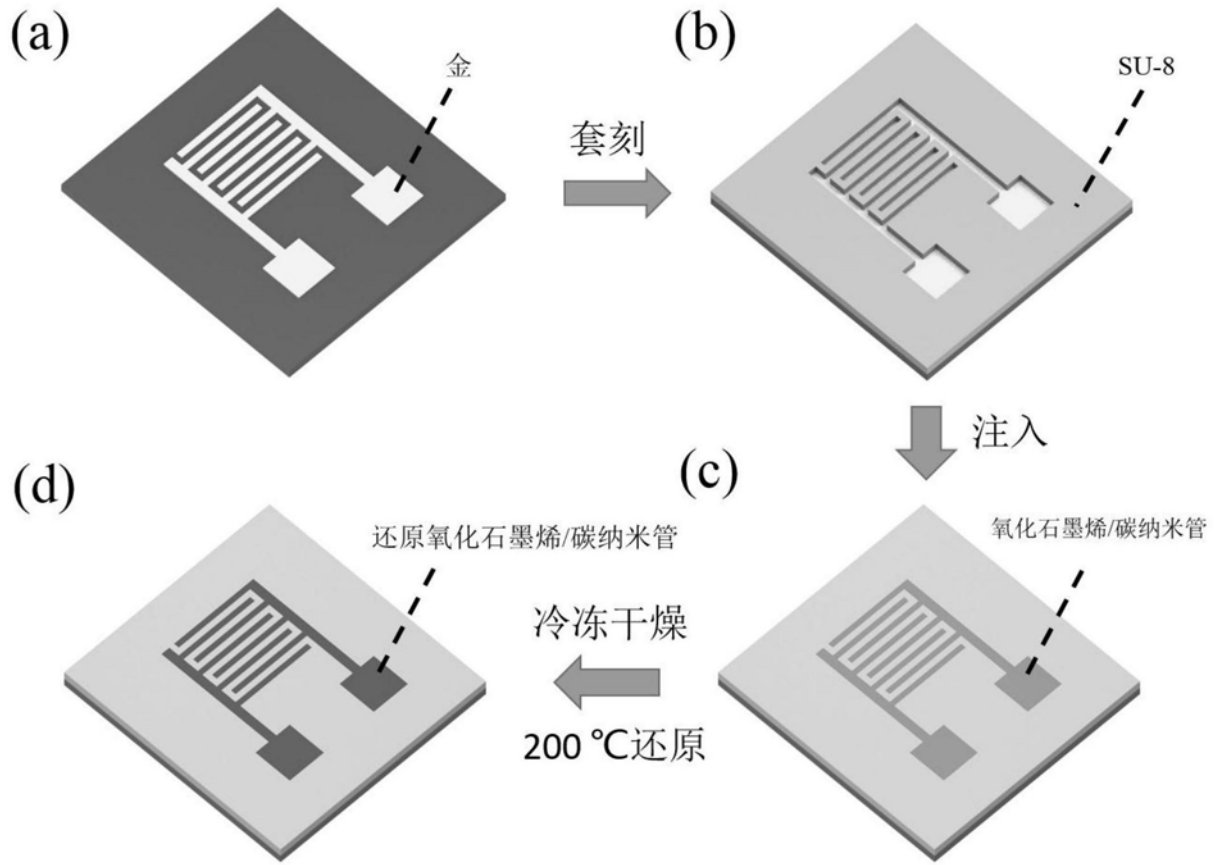


图1

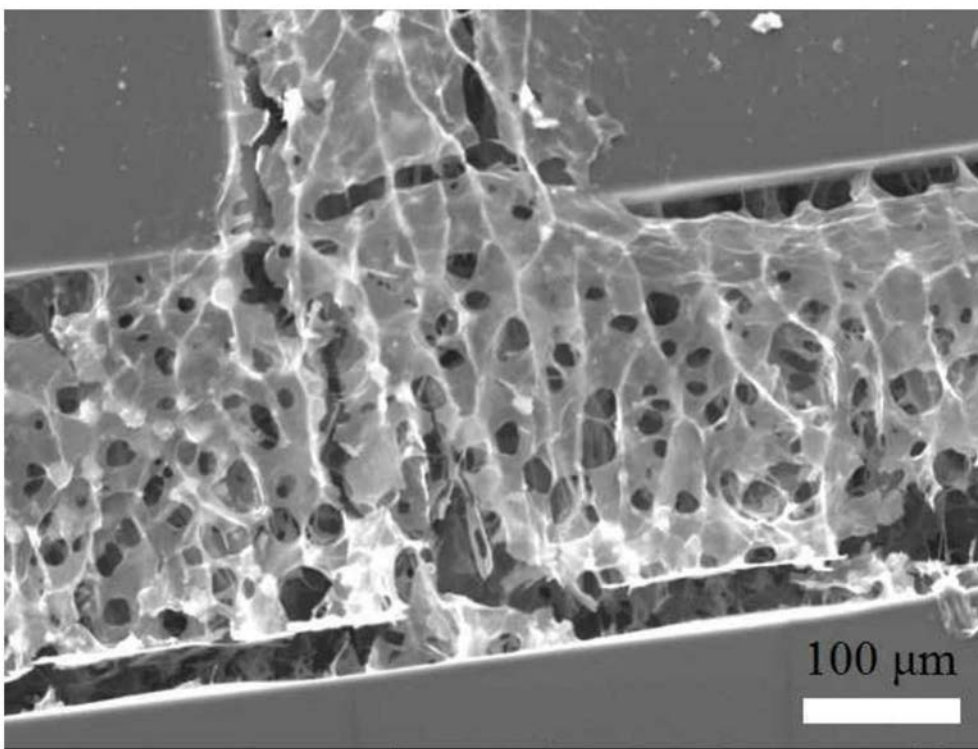


图2

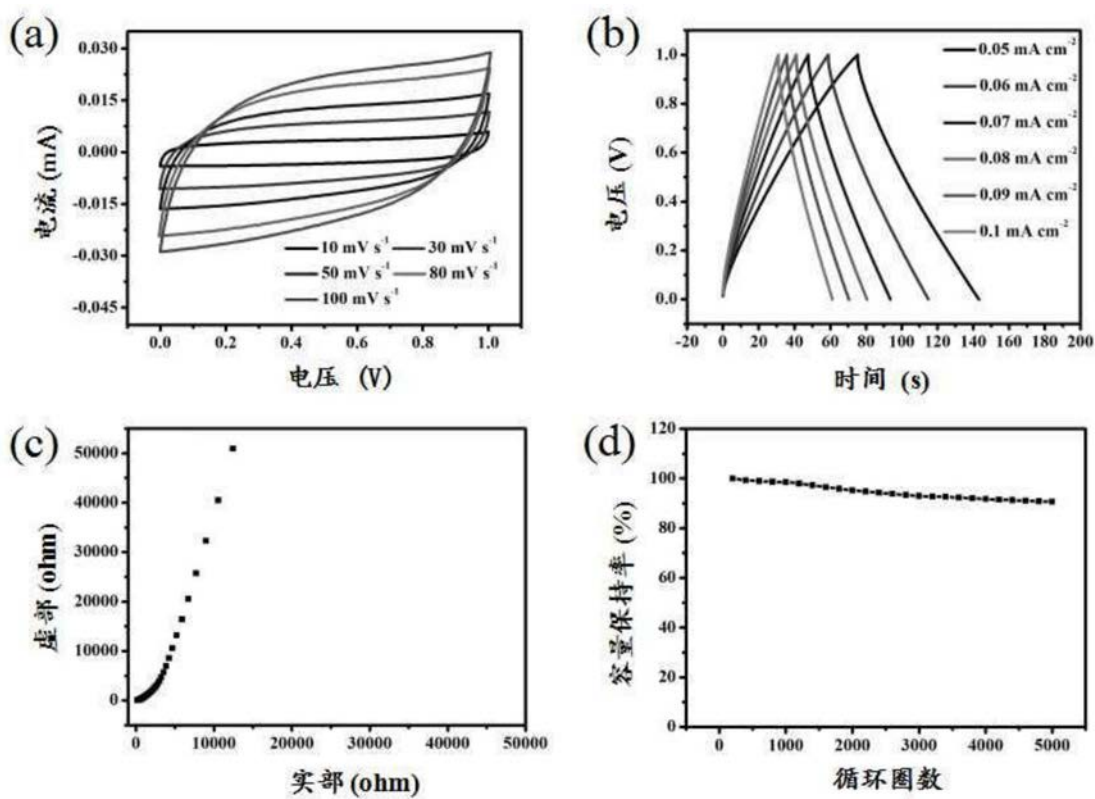


图3

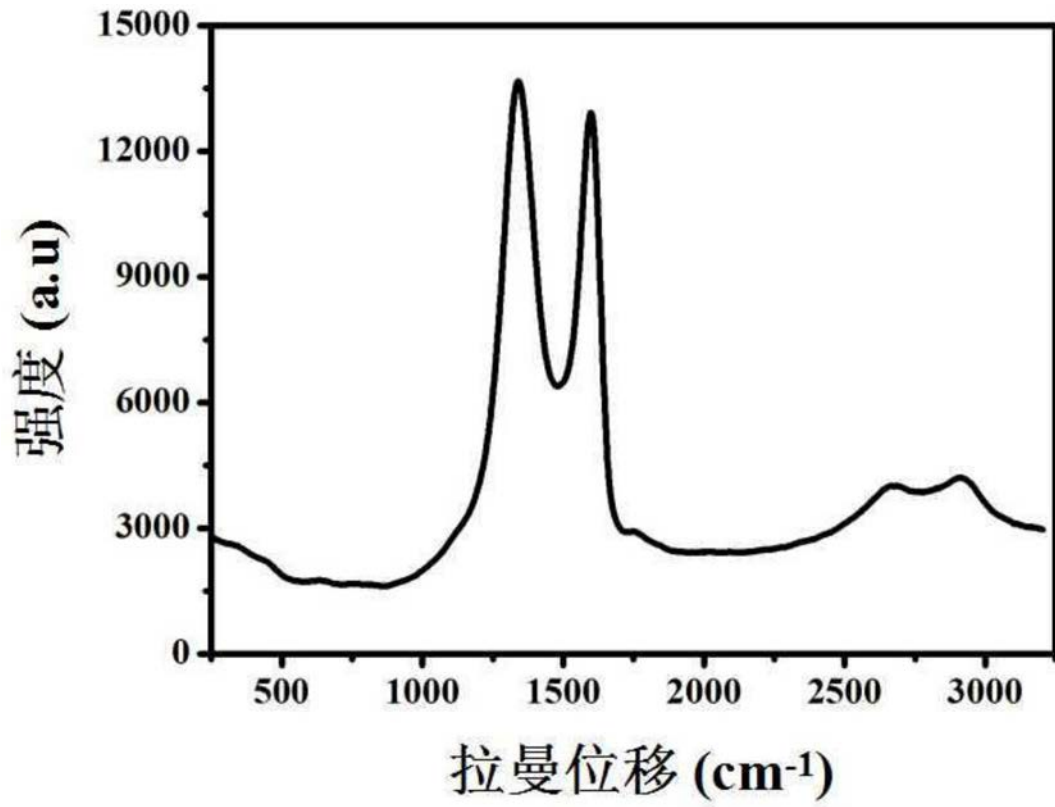


图4